

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2004-075767

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00
// C09B 5/14
C09B 29/30
C09B 31/08
C09B 33/06
C09B 33/10
C09B 35/03
C09B 62/09

(21)Application number : 2002-235616

(71)Applicant : KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing : 13.08.2002

(72)Inventor : ISHIBASHI DAISUKE
OGASAWARA ARINORI

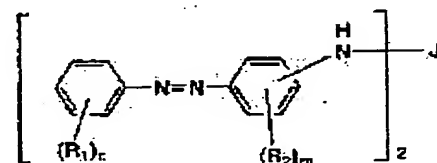
(54) INKJET INK, INKJET INK SET AND INKJET RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain inkjet ink having excellent image qualities and light resistance of recorded image on a recording medium of exclusive use and plain paper and to provide an inkjet ink set and an inkjet recording method.

SOLUTION: In the inkjet ink comprising water, a water-soluble organic solvent and water-soluble dye, the water-soluble dye is a compound represented by general formula (1) and the ink contains 3-methyl-1, 3-butandediol.

—般式(1)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75767

(P2004-75767A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09D 11/00

C09D 11/00

2C056

B41J 2/01

B41M 5/00

E

2H086

B41M 5/00

B41J 3/04

1O1Y

4H056

// C09B 5/14

C09B 5/14

4J039

C09B 29/30

C09B 29/30

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-235616 (P2002-235616)

(22) 出願日

平成14年8月13日 (2002.8.13)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 石橋 大輔

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 小笠原 有紀

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02

2H086 BA03 BA15 BA52 BA56 BA59

4H056 JA06 JB02 JD21

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク、インクジェットインクセット及びインクジェット記録方法

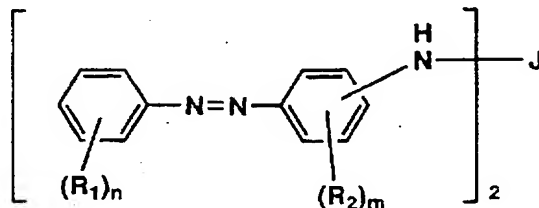
(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、専用記録媒体及び普通紙での記録画像の画質及び耐光性に優れたインクジェットインク、インクジェットインクセット及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【解決手段】水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が下記一般式(1)で表される化合物であり、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【化1】

一般式(1)



10

20

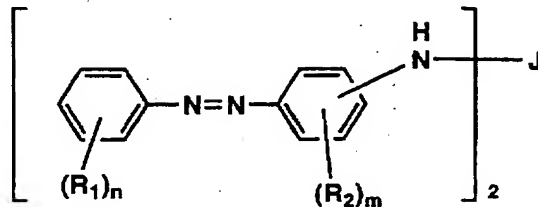
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が下記一般式（１）で表される化合物であり、かつ３－メチルー１，３－ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【化 1】

一般式(1)



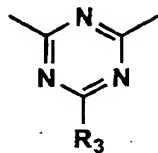
10

〔式中、R₁、R₂は、それぞれ水素原子又は置換可能な置換基を表す。mは1～4の整数を表し、nは1～5の整数を表す。Jはカルボニル基又は下記一般式（２）で表される基を表す。〕

20

【化 2】

一般式(2)



30

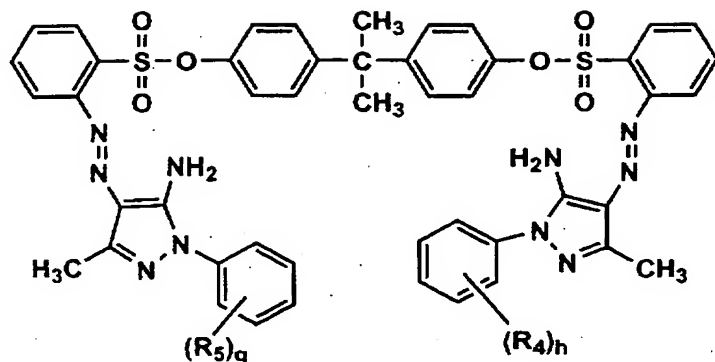
〔式中、R₃は置換可能な置換基を表す。〕

【請求項 2】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が下記一般式（３）で表される化合物であり、かつ３－メチルー１，３－ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【化 3】

一般式(3)



10

〔式中、 R_4 、 R_5 は、それぞれ水素原子又は置換可能な置換基を表す。 g は 1 ～ 5 の整数を表し、 h は 1 ～ 5 の整数を表す。〕

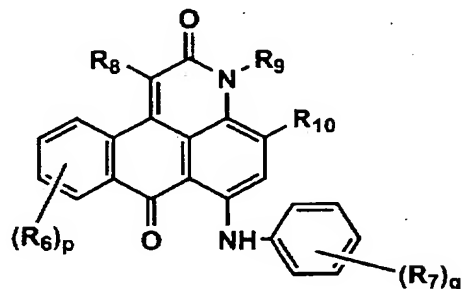
【請求項 3】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が下記一般式 (4) で表される化合物であり、かつ 3-メチルー 1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

20

【化 4】

一般式(4)



30

〔式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} は、それぞれ水素原子又は置換可能な置換基を表す。 p は 1 ～ 4 の整数を表し、 q は 1 ～ 5 の整数を表す。 p が 2 以上である場合は、 R_6 は同じでも異なってもよい。 q が 2 以上である場合は、 R_7 は同じでも異なってもよい。〕

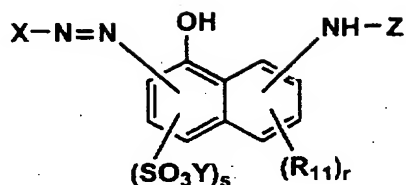
40

【請求項 4】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が下記一般式 (5) で表される化合物であり、かつ 3-メチルー 1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【化5】

一般式(5)

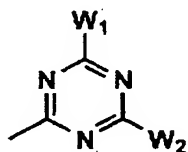


10

〔式中、 R_{11} は水素原子又は置換可能な置換基を表す。Xはフェニル基又はナフチル基を表す。 r は1～4の整数を表し、 s は1又は2の整数を表し、 $r + s = 5$ を満たす。Yは水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン又はアルキルアンモニウムイオンを表す。Zはカルボニル基、スルホニル基又は下記一般式(6)で表される基を表す。〕

【化6】

一般式(6)



20

〔式中、 W_1 、 W_2 は、それぞれハロゲン原子、アミノ基、水酸基、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基を表す。〕

30

【請求項5】

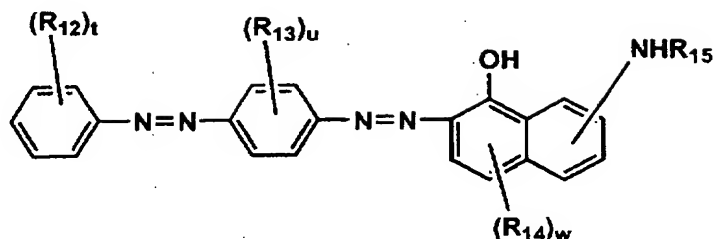
水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が水溶性銅フタロシアニン化合物であり、かつ3-メチルー1,3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項6】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料、界面活性剤を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が下記一般式(7)で表される化合物であり、かつ3-メチルー1,3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【化 7】

一般式(7)



〔式中、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} は、それぞれ水素原子又は置換可能な置換基を表す。 t は 1 ～ 5 の整数を表し、 u は 1 ～ 4 の整数を表し、 w は 1 ～ 5 の整数を表す。〕

【請求項 7】

前記界面活性剤が、アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物であることを特徴とする請求項 6 に記載のインクジェットインク。

【請求項 8】

前記界面活性剤が、ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物であることを特徴とする請求項 6 に記載のインクジェットインク。

【請求項 9】

アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 10】

ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 11】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式 (1) で表される化合物であり、かつ 2-メチル-1, 4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 12】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式 (3) で表される化合物であり、かつ 2-メチル-1, 4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 13】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式 (4) で表される化合物であり、かつ 2-メチル-1, 4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 14】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式 (5) で表される化合物であり、かつ 2-メチル-1, 4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 15】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が水溶性銅フタロシアニン化合物であり、かつ 2-メチル-1, 4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 16】

水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式 (7) で表される化合物であり、かつ 2-メチル-1, 4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 17】

アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする請求項 11～16 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 18】

ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする請求項 11～16 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク。

【請求項 19】

少なくともイエローのインクジェットインク、マゼンタのインクジェットインク、シアンのインクジェットインク、ブラックのインクジェットインクからなるインクジェットインクセットにおいて、該インクジェットインクの全てが、請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェットインクセット。 10

【請求項 20】

普通紙にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、該インクが請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 21】

水溶性バインダーを含有するインク受容層を有する記録媒体にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、該インクが請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。 20

【請求項 22】

前記インク受容層が、多孔質構造を有することを特徴とする請求項 21 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 23】

前記記録が、オンデマンド方式で行われることを特徴とする請求項 20～22 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 24】

電気・機械変換方式により、インクを吐出して記録を行うことを特徴とする請求項 23 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 25】

電気・熱変換方式により、インクを吐出して記録を行うことを特徴とする請求項 23 に記載のインクジェット記録方法。 30

【請求項 26】

記録密度が、720 dpi～2880 dpi (dpi とは、2.54 cm あたりのドット数を表す) であり、液滴体積を 0.1 pl 以上、10 pl 未満で記録することを特徴とする請求項 20～25 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェットインク、インクジェットインクセット及びインクジェット記録方法に関する。 40

【0002】

【従来の技術】

近年、デジタルカメラあるいはコンピュータの普及に伴い、それら画像を紙面などに記録するためのハードコピー画像記録技術が急速に発達している。これらのハードコピーの究極の目標は、その画質をいかに銀塩写真に近づけるかが開発の目標となっている。

【0003】

高画質を得るための手段として、インクだけでなく、専用記録媒体（インクジェット専用紙）の研究も盛んに行われ、支持体上にインク受容層を塗設したものが存在する。このインク受容層としては、ポリビニルピロリドンやポリビニルアルコール等の水溶性バインダーを塗設した膨潤型記録媒体や、インク受容層として顔料あるいは顔料とバインダーで微 50

細な空隙構造を形成し、この空隙にインクを吸収させる、いわゆる空隙型記録媒体が用いられる。

【0004】

しかしながら、ベタ印字部でのまだら模様の発生（ビーディング）、印字した色間での色混ざり（ブリーディング）の問題も高画質化に伴い、さらに高いレベルが要求されてきている。

【0005】

さらに、非インクジェット紙であるコピー紙等の普通紙においても、印字品質の向上が求められ、画像の輪郭に不規則なにじみ（フェザリング）も問題となっている。また、耐光性に関しても問題を抱えており、これらの全ての課題を解決するには至っていないのが現状である。 10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、専用記録媒体及び普通紙での記録画像の画質及び耐光性に優れたインクジェットインク、インクジェットインクセット及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0008】

1. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式（1）で表される化合物であり、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。 20

【0009】

2. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式（3）で表される化合物であり、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0010】

3. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式（4）で表される化合物であり、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。 30

【0011】

4. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式（5）で表される化合物であり、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0012】

5. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が水溶性銅フタロシアニン化合物であり、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。 40

【0013】

6. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料、界面活性剤を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式（7）で表される化合物であり、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0014】

7. 前記界面活性剤が、アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物であることを特徴とする前記6項に記載のインクジェットインク。

【0015】

8. 前記界面活性剤が、ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物であることを特徴とする前記6項に記載のインクジェットインク。

【0016】 50

9. アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0017】

10. ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0018】

11. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式(1)で表される化合物であり、かつ2-メチル-1,4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0019】

12. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式(3)で表される化合物であり、かつ2-メチル-1,4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0020】

13. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式(4)で表される化合物であり、かつ2-メチル-1,4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0021】

14. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式(5)で表される化合物であり、かつ2-メチル-1,4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0022】

15. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が水溶性銅フタロシアニン化合物であり、かつ2-メチル-1,4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0023】

16. 水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、該水溶性染料が前記一般式(7)で表される化合物であり、かつ2-メチル-1,4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0024】

17. アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする前記11～16項のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0025】

18. ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有することを特徴とする前記11～16項のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0026】

19. 少なくともイエローのインクジェットインク、マゼンタのインクジェットインク、シアン色のインクジェットインク、ブラックのインクジェットインクからなるインクジェットインクセットにおいて、該インクジェットインクの全てが、前記1～18項のいずれか1項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェットインクセット。

【0027】

20. 普通紙にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、該インクが前記1～18項のいずれか1項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0028】

21. 水溶性バインダーを含有するインク受容層を有する記録媒体にインクで記録を行うインクジェット記録方法において、該インクが前記1～18項のいずれか1項に記載のインクジェットインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

10

20

30

40

50

【0029】

22. 前記インク受容層が、多孔質構造を有することを特徴とする前記21項に記載のインクジェット記録方法。

【0030】

23. 前記記録が、オンデマンド方式で行われることを特徴とする前記20～22項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0031】

24. 電気・機械変換方式により、インクを吐出して記録を行うことを特徴とする前記23項に記載のインクジェット記録方法。

【0032】

25. 電気・熱変換方式により、インクを吐出して記録を行うことを特徴とする前記23項に記載のインクジェット記録方法。

【0033】

26. 記録密度が、720 dpi～2880 dpi (dpiとは、2.54 cmあたりのドット数を表す)であり、液滴体積を0.1 pl以上、10 pl未満で記録することを特徴とする前記20～25項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【0034】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(1)で表される化合物を用い、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインクを用いることで、ベタ印字画像のまだら模様の発生(ビーディング)、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ(フェザリング)、さらに耐光性を改良できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0035】

はじめに、前記一般式(1)で表される水溶性染料について説明する。

前記一般式(1)において、R₁は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、炭素数1～10の直鎖、分岐又は環状のアルキル基等)、芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(例えば、少なくとも1つの窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる原子を有する5員又は6員の複素環基等)、アルコキシ基(例えば、炭素数1～10の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチロキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、炭素数1～10のアルカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アシルオキシ基(例えば、炭素数1～10のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシル基(例えば、炭素数1～10のアルカノイル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル基、炭素数1～10のアルキルカルバモイル基、炭素数2～20のジアルキルカルバモイル基、炭素数7～20のN-アルキル-N-フェニルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基等)、スルホンルアミノ基(例えば、炭素数1～10のアルカンスルホンルアミノ基、ベンゼンスルホンルアミノ基等)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル基、炭素数1～10のアルキルスルファモイル基、炭素数2～20のジアルキルスルファモイル基、炭素数7～20のN-アルキル-N-フェニルスルファモイル基等)、ヒドロキシル基、スルホンル基(例えば、炭素数1～10のアルカンスルホンル基、ベンゼンスルホンル基等)、アルキルチオ基(例えば、炭素数1～10のアルキルチオ基等)、アリーロチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、ウレイド基(例えば、無置換ウレイド基、炭素数1～10のアルキルウレイド基、炭素数2～20のジアルキルウレイド基、フェニルウレイド基等)、ウレタン基(例えば、炭素数1～10のアルコキシカルボニルアミノ基等)、シアノ基、スルホン酸基及びその塩、カルボキシル基及びその塩、ニトロ基、アミノ基(例えば、無置換アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、アニリノ基、炭素数7～20のN-アルキルアニリノ基

等)、メルカプト基又はハロゲン原子(例えばフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等)が挙げられる。R₁は更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環(例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等)を形成し、さらに置換可能な置換基で縮合されていてもよい。R₁としてはスルホン酸基及びその塩、又はカルボキシル基及びその塩が好ましい。

【0036】

R₂は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては上記R₁で説明した置換可能な置換基が挙げられる。R₂には、更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環(例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等)を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい。R₂としては水素原子、アルキル基又はアルコキシル基が好ましい。mは1~4の整数を表し、nは1~5の整数を表す。

10

【0037】

Jはカルボニル基又は前記一般式(2)で表される基を表す。
一般式(2)において、R₃は置換可能な置換基を表し、例えば、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、アルキルアミノ基(例えば、炭素数1~10のアルキルアミノ基、炭素数2~20のジアルキルアミノ基、炭素数1~10のアルカノールアミノ基、炭素数2~20のアルカノールアミノ基等)、モルホリノ基、ピペラジノ基等を挙げることができ、その中でも、水酸基、フッ素原子、塩素原子、エタノールアミノ基、ジエタノールアミノ基、モルホリノ基が好ましい。

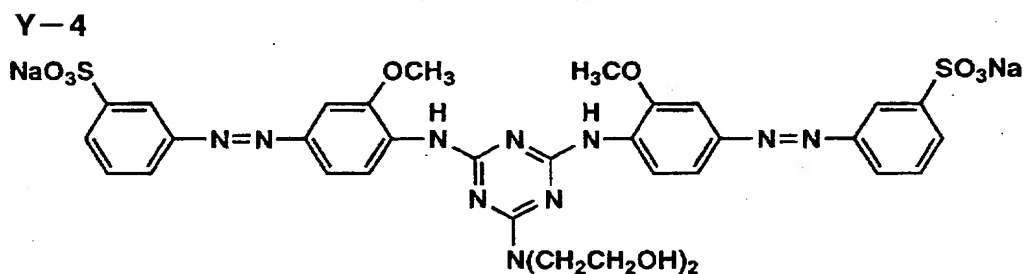
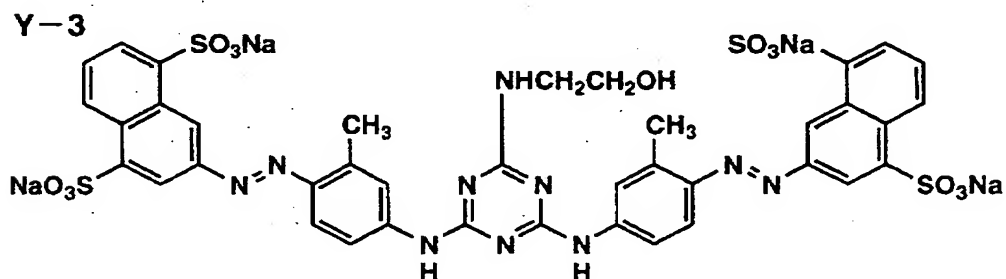
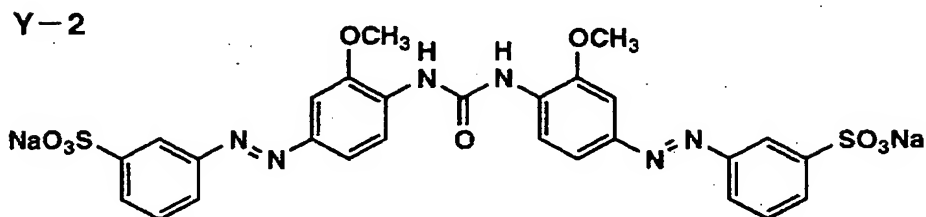
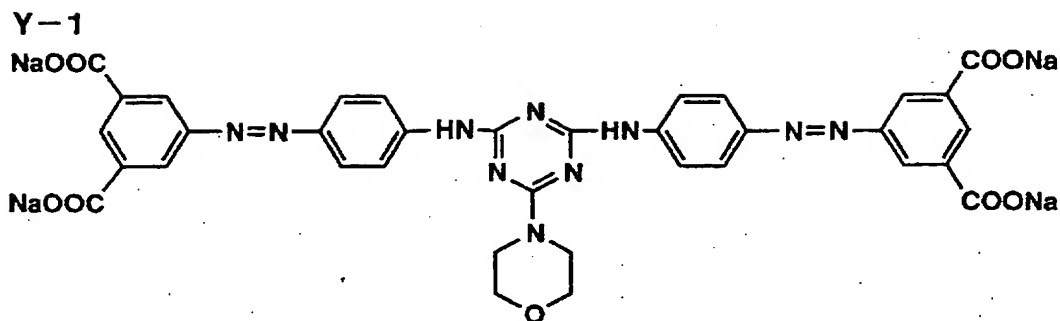
20

【0038】

本発明では、前記一般式(1)で表される化合物の中でも、特に下記に示す化合物を用いるのが好ましく、これにより形成されるインクジェット画像の耐光性を一段と向上させることができ、インクジェット画像の品質を高めることができる。

【0039】

【化8】



【0040】

本発明のインクジェットインクにおいて、上記一般式（1）で表される水溶性染料と共に、3-メチル-1,3-ブタンジオールを用いることが特徴であるが、3-メチル-1,3-ブタンジオールのインク中の含有量としては、0.5～40質量％が好ましい。

【0041】

本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式（3）で表される化合物を用い、かつ3-メチル-1,3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインクを用いることにより、ベタ印字部でのまだら模様の発生（ビーディング）、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ（フェザリング）、さらに耐光性を改良できることを見出した。

【0042】

以下、前記一般式（3）で表される水溶性染料について説明する。

前記一般式（3）において、R₄は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置

10

20

30

40

50

換基としては、前記 R_1 で説明した置換可能な置換基が挙げられる。 R_4 には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環（例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等）を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい。 R_4 としてはスルホン酸基及びその塩、又はカルボキシ基及びその塩が好ましい。

【0043】

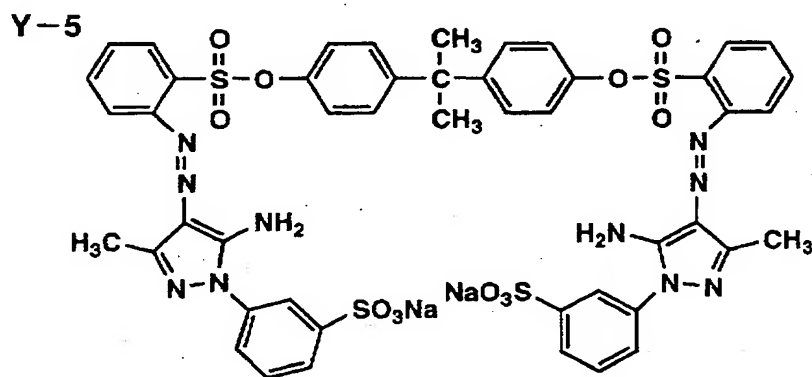
R_5 は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては前記 R_1 で説明した置換可能な置換基が挙げられる。 R_5 には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環（例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等）を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい。 R_5 としてはスルホン酸基及びその塩、又はカルボキシ基及びその塩が好ましい。 g は1～5の整数を表し、 h は1～5の整数を表す。

【0044】

本発明では、前記一般式(3)で表される化合物の中でも、特に下記に示す化合物を用いるのが好ましく、これにより形成されるインクジェット画像の耐光性を一段と向上させることができ、インクジェット画像の品質を高めることができる。

【0045】

【化9】



【0046】

本発明のインクジェットインクにおいて、上記一般式(3)で表される水溶性染料と共に、3-メチル-1,3-ブタンジオールを用いることが特徴であるが、3-メチル-1,3-ブタンジオールのインク中の含有量としては、0.5～40質量%が好ましい。

【0047】

本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(4)で表される化合物を用い、かつ3-メチル-1,3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインクを用いることで、ベタ印字画像のまだら模様の発生（ビーディング）、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ（フェザリング）、さらに耐光性を改良できることを見出した。

【0048】

以下、前記一般式(4)で表される水溶性染料について説明する。

前記一般式(4)において、 R_6 は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、前記 R_1 で説明した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環（例え

ば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等)を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい置換基を挙げることができる。R₆としては水素原子が好ましい。

【0049】

R₇は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては前記R₁で説明した置換可能な置換基が挙げられる。R₇には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環(例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等)を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい。R₇としてはスルホン酸基及びその塩、又はカルボキシル基及びその塩が好ましい。

10

【0050】

R₈は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、前記R₁で説明した置換可能な置換基が挙げられる。R₈としては水素原子及びフェニルカルボニル基が好ましい。

【0051】

R₉は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、前記R₁で説明した置換可能な置換基が挙げられる。R₉としては水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0052】

R₁₀は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては前記R₁で説明した置換可能な置換基が挙げられる。R₁₀には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環(例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等)を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい。R₁₀としては水素原子及びアリールオキシ基が好ましい。

20

【0053】

pは1~4の整数を表し、qは1~5の整数を表す。また、pが2以上である場合は、R₆は同じでも異なってもよい。qが2以上である場合は、R₇は同じでも異なってもよい。

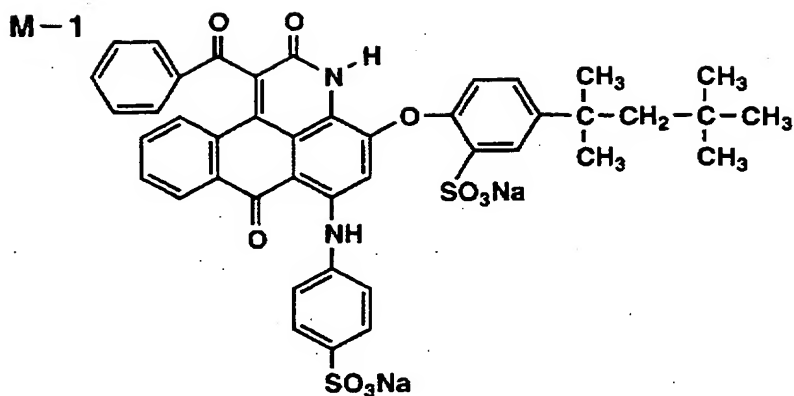
【0054】

本発明では、前記一般式(4)で表される化合物の中でも、特に下記に示す化合物を用いるのが好ましく、これにより形成されるインクジェット画像の耐光性を一段と向上させることができ、インクジェット画像の品質を高めることができる。

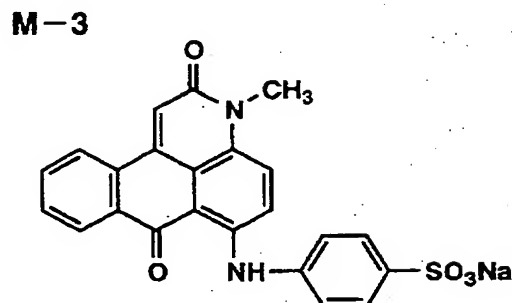
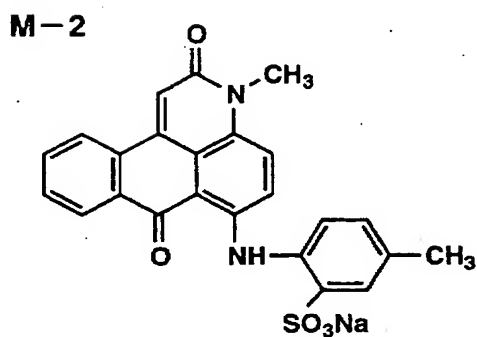
30

【0055】

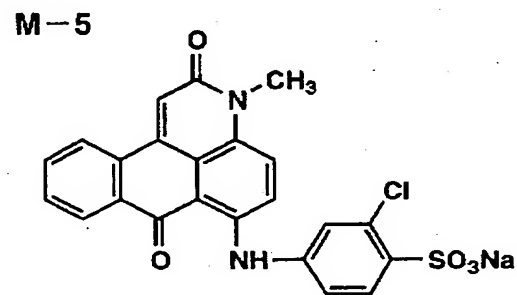
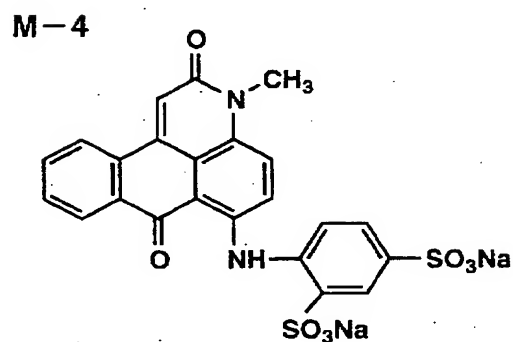
【化10】



10



20



30

【0056】

本発明のインクジェットインクにおいて、上記一般式（4）で表される水溶性染料と共に、3-メチルー1,3-ブタンジオールを用いることが特徴であるが、3-メチルー1,3-ブタンジオールのインク中の含有量としては、0.5～40質量％が好ましい。

40

【0057】

本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式（5）で表される化合物を用い、かつ3-メチルー1,3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインクを用いることで、ベタ印字画像のまだら模様の発生（ビーディング）、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ（フェザリング）、さらに耐光性を改良できることを見出した。

【0058】

以下、前記一般式（5）で表される水溶性染料について説明する。

前記一般式（5）において、R₁₁は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な

50

置換基としては、前記 R_1 で説明した置換可能な置換基が挙げられる。 R_{11} には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環（例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等）を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい。 R_{11} としては、水素原子が好ましい。

【0059】

Xはフェニル基又はナフチル基を表し、置換可能な置換基（例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、水酸基、アルキルチオ基、アリールチオ基、メルカプト基、スルホニル基、スルホン酸基及びその塩、カルボキシ基及びその塩、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、チオウレイド基、ウレタン基、オキサミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、亜リール基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等）で置換されていてもよく、スルホン酸基及びその塩又はカルボキシ基及びその塩で置換されていることが好ましい。

10

【0060】

Yは水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン又はアルキルアンモニウムイオンを表す。

【0061】

rは1～4の整数を表し、sは1又は2の整数を表し、 $r + s = 5$ である。

Zは置換可能な置換基を表し、カルボニル基、スルホニル基又は前記一般式(6)で表される基を表し、前記一般式(6)で表される基が最も好ましい。

20

【0062】

一般式(6)において、 W_1 、 W_2 は異なってもよいハロゲン原子、アミノ基、水酸基、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基を表し、ハロゲン原子、水酸基又はアルキルアミノ基が好ましい。

【0063】

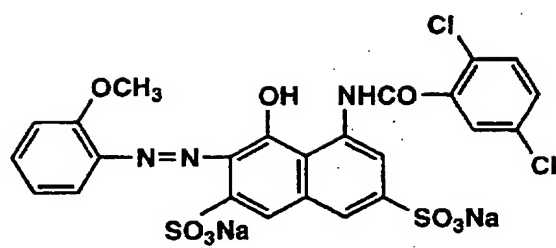
本発明では、前記一般式(5)で表される化合物の中でも、特に下記に示す化合物を用いるのが好ましく、これにより形成されるインクジェット画像の耐光性を一段と向上させることができ、インクジェット画像の品質を高めることができる。

【0064】

【化11】

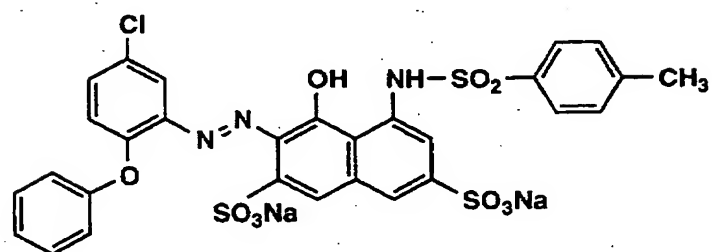
30

M-6



10

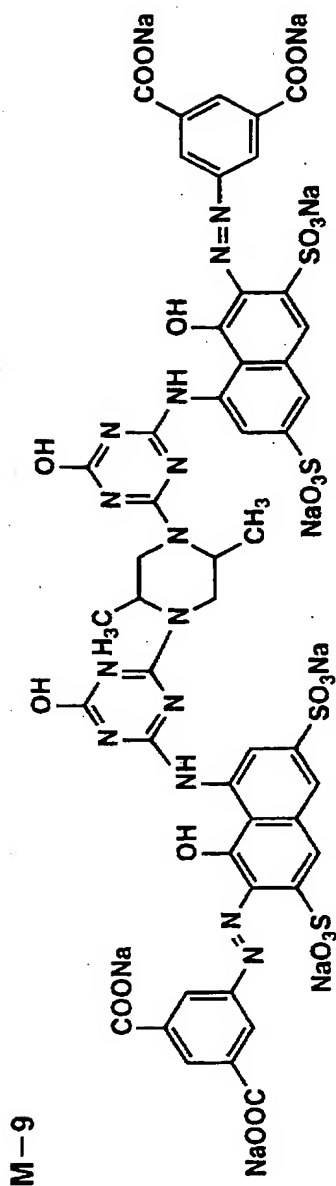
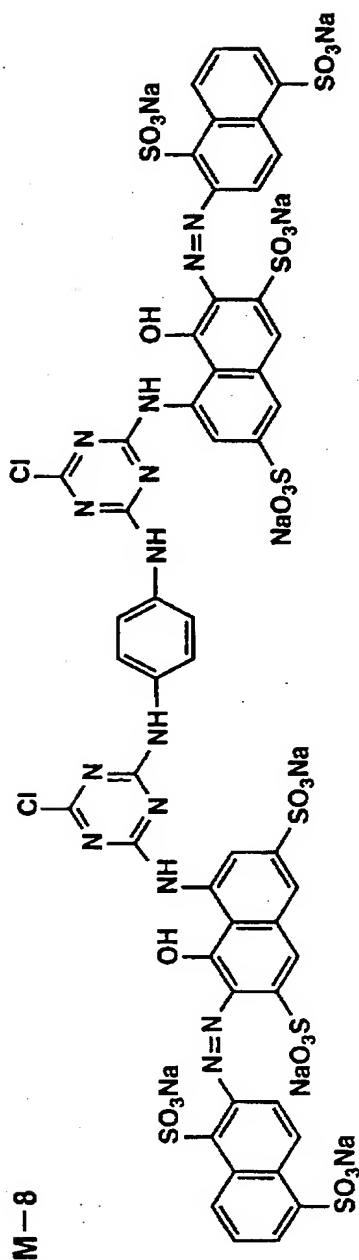
M-7



20

【 0 0 6 5 】

【 化 1 2 】



【0066】

本発明のインクジェットインクにおいて、上記一般式(5)で表される水溶性染料と共に、3-メチルー1,3-ブタンジオールを用いることが特徴であるが、3-メチルー1,3-ブタンジオールのインク中の含有量としては、0.5～40質量%が好ましい。

【0067】

本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として水溶性銅フタロシアニン化合物を用い、かつ3-メチルー1,3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインクを用いることで、ベタ印字画像のまだら模様の発生(ビーディング)、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ(フェザリング)、さらに耐光性を改良できることを見出した。

【0068】

本発明でいう水溶性銅フタロシアニン化合物とは、水溶性基を含む銅フタロシアニン化合物であり、水溶性基はフタロシアニン骨格に直接結合していてもよく、ジョイントを介して結合していても良く、複数の水溶性基を有していても良い。また、水溶性基以外の置換基を有していても良い。水溶性基の具体例としてはスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、水酸基、エチレンオキサイド基等が挙げられる。好ましい水溶性基としてはスルホンアミド基、スルホン酸基及びその塩、又はカルボン酸基及びその塩が挙げられる。水溶性銅フタロシアニン化合物の具体例としては、例えば、C. I. ダイレクトブルー199（例えば、バイエル株式会社製 Bayscript Cyan BA liq.、ダイワ化成株式会社製 Daiwa IJ Blue 319HLK等）が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

10

【0069】

本発明のインクジェットインクにおいて、水溶性銅フタロシアニン化合物と共に、3-メチルー1, 3-ブタンジオールを用いることが特徴であるが、3-メチルー1, 3-ブタンジオールのインク中の含有量としては、0.5~4.0質量%が好ましい。

【0070】

本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(7)で表される化合物を用い、かつ3-メチルー1, 3-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインクを用いることで、ベタ印字画像のまだら模様の発生（ビーディング）、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ（フェザリング）、さらに耐光性を改良できることを見出した。

20

【0071】

以下、前記一般式(7)で表される水溶性染料について説明する。

前記一般式(7)において、 $R_{1,2}$ は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、前記 R_1 で説明した置換可能な置換基が挙げられる。 $R_{1,2}$ には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環（例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等）を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよい。 $R_{1,2}$ としてはスルホン酸基及びその塩、又はカルボキシル基及びその塩が好ましい。

30

【0072】

$R_{1,3}$ は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、前記 R_1 で説明した置換可能な置換基が挙げられる。 $R_{1,3}$ には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環（例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等）を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよく、スルホン酸基及びその塩、カルボキシル基及びその塩が好ましい。 $R_{1,3}$ としてはアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。

40

【0073】

$R_{1,4}$ は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、前記 R_1 で説明した置換可能な置換基が挙げられる。 $R_{1,4}$ には更に、置換するベンゼン環上の隣接した2つ以上の炭素と共に、ベンゼン環との縮合環（例えば、ナフタレン環、アントラセン環、キノリン環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズオキサゾール環等）を形成し、さらに置換可能な置換基で置換されていてもよく、スルホン酸塩及びその塩、カルボキシル基及びその塩が好ましい。

【0074】

$R_{1,5}$ は水素原子又は置換可能な置換基を表し、置換可能な置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素数1~10の直鎖、分岐又は環状アルキル基等）、芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（例えば、少なくとも1つの窒素原子、酸

50

素原子、硫黄原子から選ばれた原子を有する5員又は6員の複素環基等)、アシル基(例えば、炭素数1~10のアルカノイル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(例えば、炭素数1~10のアルカンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)等が挙げられる。 R_1 としては水素原子、アシル基が好ましい。

【0075】

tは1~5の整数を表し、uは1~4の整数を表し、wは1~5の整数を表す。

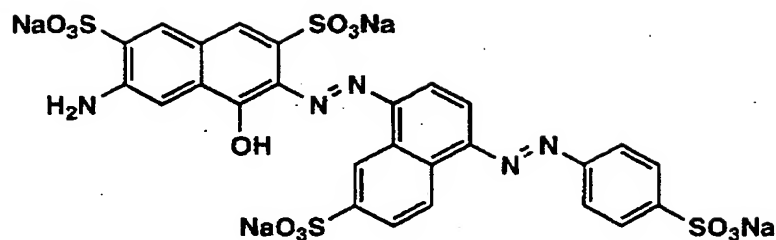
【0076】

本発明では、前記一般式(7)で表される化合物の中でも、特に下記に示す化合物を用いるのが好ましく、これにより形成されるインクジェット画像の耐光性を一段と向上させることができ、インクジェット画像の品質を高めることができる。

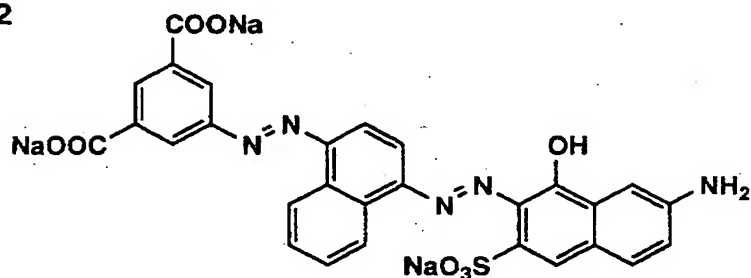
【0077】

【化13】

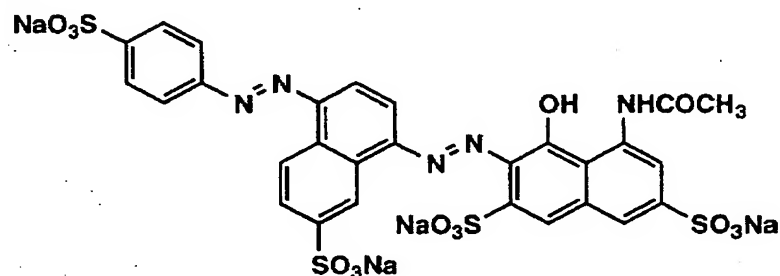
K-1



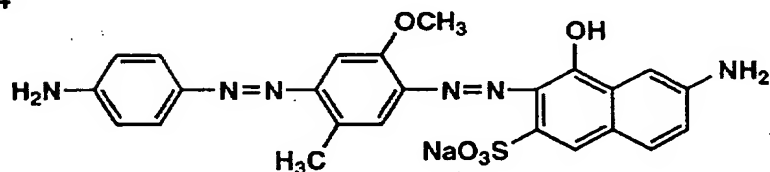
K-2



K-3



K-4



【0078】

本発明のインクジェットインクにおいて、上記一般式(7)で表される水溶性染料と共に、3-メチルー1,3-ブタンジオールを用いることが特徴であるが、3-メチルー1,3-ブタンジオールのインク中の含有量としては、0.5～40質量%が好ましい。

【0079】

前記一般式(7)で表される化合物は、主にブラックインク用として用いられる水溶性染料であり、テキスト印字等に用いられるため、フェザリング、ビーディング、ブリーディングが目立ちやすく、高印字品質を得るためには、界面活性剤を併用することが非常に有効である。

【0080】

本発明で用いる界面活性剤としては、特に、アセチレングリコール及びそのエチレンオキ

10

20

30

40

50

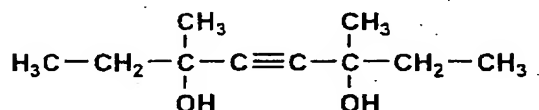
サイド付加物、及びポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物が好ましい。

【0081】

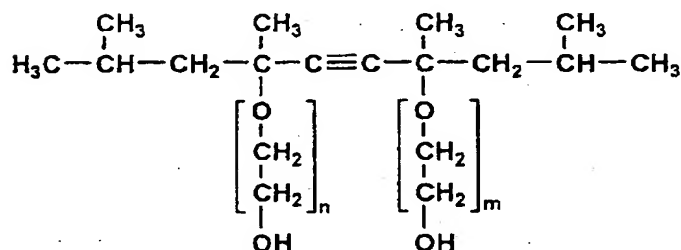
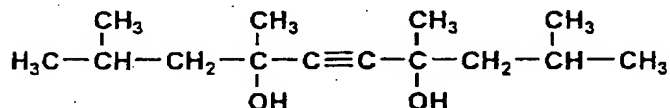
アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物としては、特に、以下に記載の化合物が好ましい。

【0082】

【化14】



10



20

【0083】

上記化合物において、m及びnは整数を表す。

また、アセチレングリコール又はそのエチレンオキサイド付加物としては、例えば、Air Products製サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0084】

アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物の含有量としては、0.01～5質量%が好ましい。

【0085】

また、ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物としては、下記一般式(8)で表される化合物が好ましい。

【0086】

一般式(8)



一般式(8)において、a、b、dはそれぞれ整数を表すが、bは12～60の整数、a+dは5～25の整数が好ましい。

40

【0087】

上記一般式(8)で表される化合物としては、例えば、旭電化株式会社製アデカプルロニックL61、アデカプルロニックL62、アデカプルロニックL63、アデカプルロニックL64、アデカプルロニックL42、アデカプルロニックL43、アデカプルロニックL44、アデカプルロニックL31、アデカプルロニックL34挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

50

【0088】

上記ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物の含有量としては、0.01～5質量%が好ましい。

【0089】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(1)、(3)、(4)、(5)で表される化合物又は水溶性銅フタロシアニンを用い、かつ3-メチルー1,3-ブタンジオールを含有し、更に、界面活性剤として前記アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有するインクジェットインクを用いることで、より一層ベタ印字部でのまだら模様の発生(ビーディング)、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ(フェザリング)を改良できることを見いだした。

10

【0090】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(1)、(3)、(4)、(5)で表される化合物又は水溶性銅フタロシアニンを用い、かつ3-メチルー1,3-ブタンジオールを含有し、更に、界面活性剤として、前記ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有するインクジェットインクを用いることで、より一層ベタ印字部でのまだら模様の発生(ビーディング)、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ(フェザリング)を改良できることを見いだした見出した。

20

【0091】

ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物としては、前記一般式(8)で表される化合物が好ましい。

【0092】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(1)、(3)、(4)、(5)、(7)及び前記水溶性銅フタロシアニン化合物から選ばれる少なくとも1種を用い、かつ2-メチルー1,4-ブタンジオールを含有することを特徴とするインクジェットインクを用いることで、ベタ印字部でのまだら模様の発生(ビーディング)、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ(フェザリング)、さらに耐光性に優れることと見出した。

30

【0093】

本発明のインクジェットインクにおいて、前記一般式(1)、(3)、(4)、(5)、(7)及び前記水溶性銅フタロシアニン化合物から選ばれる少なくとも1種の水溶性染料と共に、2-メチルー1,4-ブタンジオールを用いることが特徴であるが、2-メチルー1,4-ブタンジ奥ールのインク中の含有量としては、0.5～40質量%が好ましい。

【0094】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(1)、(3)、(4)、(5)、(7)及び水溶性銅フタロシアニンから選ばれる少なくとも1種を用い、かつ2-メチルー1,4-ブタンジオールを含有し、更に、界面活性剤として、前記アセチレングリコール又はアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有するインクジェットインクを用いることにより、より一層ベタ印字部でのまだら模様の発生(ビーディング)、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ(フェザリング)を改良できることを見出した。

40

【0095】

また、本発明者らは、鋭意研究した結果、水、水溶性有機溶剤、水溶性染料を含有するインクジェットインクにおいて、水溶性染料として前記一般式(1)、(3)、(4)、(

50

5)、(7)及び水溶性銅フタロシアニンから選ばれる少なくとも1種を用い、かつ2-メチルー1,4-ブタンジオールを含有し、更に、前記ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物を含有するインクジェットインクを用いることにより、より一層ベータ印字部でのまだら模様の発生(ビーディング)、非インクジェット専用紙であるコピー紙等の普通紙における画像の輪郭の不規則なにじみ(フェザリング)を改良できることを見出した。

【0096】

ポリプロピレングリコールのエチレンオキサイド付加物としては、前記一般式(8)で表される化合物が好ましい。

【0097】

本発明においては、本発明に係る一般式(1)、(3)、(4)、(5)、(7)及び水溶性銅フタロシアニン化合物は、単独又は複数の他の水溶性染料と併用されていてもよい。併用することのできる水溶性染料としては、例えば、アゾ染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノロン染料などを挙げることができる。水溶性染料の具体的化合物を以下に示すが、本発明ではこれら例示した化合物に限定されるものではない。

【0098】

〔C. I. アシッドイエロー〕

1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、59、61、65、67、72、73、79、99、104、110、114、116、118、121、127、129、135、137、141、143、151、155、158、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、220、230、232、235、241、242、246

〔C. I. アシッドオレンジ〕

3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168

〔C. I. アシッドレッド〕

1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、88、97、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415

〔C. I. アシッドバイオレット〕

17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、126

〔C. I. アシッドブルー〕

1、7、9、15、23、25、40、62、72、74、80、83、90、92、103、104、112、113、114、120、127、128、129、138、140、142、156、158、171、182、185、193、199、201、203、204、205、207、209、220、221、224、225、229、230、239、249、258、260、264、278、279、280、284、290、296、298、300、317、324、333、335、338、342、350

〔C. I. アシッドグリーン〕

9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84、104、108、109

〔C. I. アシッドブラウン〕

2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、282、283、289、294、297、298、301、355、357、413

10

20

30

40

50

[C. I. アシッドブラック]

1、2、3、24、26、31、50、52、58、60、63、107、109、112、119、132、140、155、172、187、188、194、207、222

[C. I. ダイレクトイエロー]

8、9、10、11、12、22、27、28、39、44、50、58、79、86、87、98、105、106、130、132、137、142、147、153

[C. I. ダイレクトオレンジ]

6、26、27、34、39、40、46、102、105、107、118

[C. I. ダイレクトレッド]

2、4、9、23、24、31、54、62、69、79、80、81、83、84、89、95、212、224、225、226、227、239、242、243、254

[C. I. ダイレクトバイオレット]

9、35、51、66、94、95

[C. I. ダイレクトブルー]

1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、160、168、189、192、193、199、200、201、202、203、218、225、229、237、244、248、251、270、273、274、290、291

[C. I. ダイレクトグリーン]

26、28、59、80、85

[C. I. ダイレクトブラウン]

44、106、115、195、209、210、222、223

[C. I. ダイレクトブラック]

17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、118、132、146、154、159、169

[C. I. ベイシックイエロー]

1、2、11、13、15、19、21、28、29、32、36、40、41、45、51、63、67、70、73、91

[C. I. ベイシックオレンジ]

2、21、22

[C. I. ベイシックレッド]

1、2、12、13、14、15、18、23、24、27、29、35、36、39、46、51、52、69、70、73、82、109

[C. I. ベイシックバイオレット]

1、3、7、10、11、15、16、21、27、39

[C. I. ベイシックブルー]

1、3、7、9、21、22、26、41、45、47、52、54、65、69、75、77、92、100、105、117、124、129、147、151

[C. I. ベイシックグリーン]

1、4

[C. I. ベイシックブラウン]

1

[C. I. リアクティブイエロー]

2、3、7、15、17、18、22、23、24、25、27、37、39、42、57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、102、105、111、125、135、136、137、142、143、145、151、160、161、165、167、168、175、176

[C. I. リアクティブオレンジ]

1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、64、67

10

20

30

40

50

、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、93、95、107

[C. I. リアクティブレッド]

2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、35、43
、45、49、55、56、58、65、66、78、83、84、106、111、1
12、113、114、116、120、123、124、128、130、136、1
41、147、158、159、171、174、180、183、184、187、1
90、193、194、195、198、218、220、222、223、228、2
35

[C. I. リアクティブバイオレット]

1、2、4、5、6、22、23、33、36、38

[C. I. リアクティブブルー]

2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、38、
39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、89、104、
109、112、113、114、116、119、120、122、137、140、
143、147、160、161、162、163、168、171、176、182、
184、191、194、195、198、203、204、207、209、211、
214、220、221、222、231、235、236

[C. I. リアクティブグリーン]

8、12、15、19、21

[C. I. リアクティブブラウン]

2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46

[C. I. リアクティブブラック]

5、8、13、14、31、34、39

[C. I. フードブラック]

1、2

本発明に用いることのできる水溶性有機溶剤としては、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等）、複素環類（例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン等）、スルホキシド類（例えば、

10

20

30

40

50

ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)が挙げられる。

【0099】

本発明のインクジェットインクに用いられる水溶性有機溶剤は、ノズルの目詰まりをより抑えるため、高沸点であるものが好ましい。

【0100】

本発明者らは、少なくともイエローのインクジェットインク、マゼンタのインクジェットインク、シアンのインクジェットインク、ブラックのインクジェットインクを含有するインクジェットインクセットにおいて、各インクジェットインクの全てが、前記(1)～(18)項に記載のいずれかのインクジェットインクとすることで、印字した画像での色間の混ざり(ブリーディング)耐性に優れ、かつ品質の高いインクジェット画像を形成することができることを見出した。

【0101】

ただし、このときに、インクジェットインクセットは、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクとなるように一般式(1)、(3)、(4)、(5)、(7)及び水溶性銅フタロシアニン化合物の中から選ばれる化合物がそれぞれの色に対応したインクに含有されていることはいうまでもない。

【0102】

本発明のインクジェットインクは、その表面張力を制御するため、更に界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系のものが使用され、代表的には、アニオン系の界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等、カチオン系の界面活性剤としては、アミン塩、テトラアルキル4級アンモニウム塩、トリアルキル4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルキノリニウム塩等、ノニオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。

【0103】

これら界面活性剤の添加量は、用いる染料の種類、インク中に含まれる水溶性有機溶剤、その他添加剤の種類、量により決まるが、インク全質量に対して0.01～5質量%が好ましい。

【0104】

さらに、本発明のインクジェットインクには、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジへの適合性、保存安定性、その他諸特性向上を目的として、それぞれの目的に適合する、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防かび剤、防錆剤、pH調整剤、染料溶解助剤、消泡剤、金属キレート剤等を添加することもできる。

【0105】

防腐剤、防かび剤の好ましい具体例としては、例えば、安息香酸ナトリウム、ペン多クロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンズイソチアゾリジン-3-オン(アビシア社のプロキセルCRL、プロキセルBD、プロキセルGXL、プロキセルTN、プロキセルXL-2等)、4-クロロ-3-メチルフェノール(バイエル社のプリベントールCMK等)が挙げられる。

【0106】

pH調整剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリン等のアミン類及びそれらの変性物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等の無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物(テトラメチルアンモニウム等)、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等の炭酸塩類

その他りん酸塩等が挙げられる。

【0107】

染料溶解助剤の例としては、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素等の尿素類が挙げられる。

【0108】

本発明に用いられる記録媒体は、その特性をより発揮できる観点から、普通紙であることが好ましく、一般に使用されるコピー用紙等に代表される事務用紙であるが、更に、より高画質な画像を得るためには、支持体の上にインク受容層が設けられた記録媒体を用いることも好ましい。

【0109】

本発明に用いられる記録媒体のインク受容層は、空隙を有する空隙型受容層と空隙を有しない、いわゆる膨潤型受容層が含まれる。膨潤型受容層の場合はインク受容層は吸水性樹脂からなり、吸水性樹脂はインク溶媒と染料を樹脂の分子の間に取り込んで吸収する。このようなタイプのインク受容層は、画像の褪色に対しては、染料が空気に直接ふれないため、空隙型より有利である点で好ましい。

【0110】

上記吸水性樹脂とは、例えば、ポリビニルアルコール、ガゼイン、澱粉、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、プルラン、水溶性ポリビニルブチラル等親水性ポリマーが挙げられる。これらの親水性ポリマーは、2種以上併用することも可能である。本発明で好ましく用いられる親水性ポリマーは、ポリビニルアルコールである。

【0111】

インク受容層は、親水性バインダーのほかに硬膜剤、界面活性剤を含有することが好ましい。また、ブロッキング防止のため、マット剤等のフィラーを空隙を生じない程度に添加することができる。

【0112】

一方、上記空隙型インク受容層を有する記録媒体を用いた場合は、カラーブリーディングをより改善できる点で好ましい。

【0113】

本発明に用いられる記録媒体の空隙型インク受容層は、主に微粒子と親水性バインダーから形成されるのが好ましい。

【0114】

本発明で用いることのできる微粒子としては、無機微粒子や有機微粒子を用いることができるが、特に、高光沢で、かつ高発色濃度を得られ、さらに微粒子が容易に得やすい観点から、無機微粒子が好ましい。そのような無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。上記微粒子は、一次粒子のまま用いても、また、二次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

【0115】

本発明においては、インクジェット記録媒体で高品位なプリントを得る観点から、無機微粒子として、アルミナ、擬ベーマイト、コロイダルシリカもしくは気相法により合成された微粒子シリカが好ましい。

【0116】

このうち、擬ベーマイトのアルミナ水和物は高湿度環境下でのプリント画像のしみ防止の

10

20

30

40

50

点で好ましい。この擬ベーマイトの代表例としては、特開平7-89221号公報の実施例に記載されたアルミナ水和物Aが挙げられる。このアルミナ水和物Aは、まず、米国特許第4,242,271号に記載された方法でアルミニウムアルコキサイドを製造し、米国特許第4,202,870号に記載された方法で、前記アルミニウムアルコキサイドを加水分解して、オーブンで30℃、2時間熟成してアルミナのコロイダルゾルが得られる。このアルミナ水和物Aは無定形で、平板状であって、BET比表面積7.6 g/m、BET細孔容積0.57 ml/gである。

【0117】

このような擬ベーマイトが高いインク受容性を有する理由は、その細孔半径と細孔径分布が、インク受容に非常に適した範囲にあるという事実にあると考えられる。擬ベーマイトの細孔分布は、2つ以上の極大を有する。比較的大きい細孔で、インク中の溶媒成分を吸収し、比較的小さい細孔でインク中の染料を吸着する。擬ベーマイトの細孔径分布の極大の一つは細孔半径10 nm以下が好ましく、より好ましくは1~6 nmである。他の極大は細孔半径10~20 nmの範囲が好ましい。

【0118】

そして、本発明において、前記無機微粒子の中で最も好ましいのは、気相法で合成された微粒子シリカである。微粒子シリカは、カラーブリード耐性、光沢、画像濃度及びコストの点で好ましい。この気相法で合成されたシリカは、表面がA1で修飾されたものであっても良い。表面がA1で修飾された気相法シリカのA1含有率は、シリカに対して質量比で0.05~5%のものが好ましい。

【0119】

上記無機微粒子の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、平均粒径が1 μm以下であることが好ましい。1 μm以下であれば、光沢性や発色性がより良好であり、そのため、特に、0.2 μm以下が好ましく、0.1 μm以下が最も好ましい。粒径の下限は特に限定されないが、無機微粒子の製造上の観点から、概ね0.003 μm以上、特に0.005 μm以上が好ましい。

【0120】

上記無機微粒子の平均粒径は、空隙型インク受容層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0121】

また、微粒子の分散度は、光沢性や発色性の観点から0.5以下が好ましい。0.5以下であれば、光沢やプリント時の発色性がより良好である。特に、0.3以下が好ましい。ここで、微粒子の分散度とは、上記平均粒径を求めるのと同様に電子顕微鏡で空隙型インク受容層の微粒子を観察し、その粒径に標準偏差を平均粒径で割った値で表す。

【0122】

上記微粒子は、一次粒子のままで、あるいは二次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質皮膜中に存在していても良いが、上記の平均粒径は電子顕微鏡で観察したときに空隙型インク受容層中で独立の粒子を形成しているものの粒径を言う。

【0123】

上記微粒子の水溶性塗布液における含有量は、5~40質量%であり、特に7~30質量%が好ましい。

【0124】

空隙型インク受容層に含有される水溶性バインダーとしては、特に制限はなく、従来公知の水溶性バインダーを用いることができる。例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等を用いることができるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0125】

ポリビニルアルコールは無機微粒子との相互作用を有しており、無機微粒子に対する保持

10

20

30

40

50

力が特に高く、更に、吸湿性の湿度依存性が比較的小さなポリマーであり、塗布乾燥時の収縮応力が比較的小さいため、塗布乾燥時のひび割れに対する適性が優れる。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0126】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が1000～5000のものが好ましく用いられる。ケン化度は、70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

10

【0127】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0128】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

20

【0129】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは、0.2～5モル%である。

【0130】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなどの2種類以上を併用することもできる。特に、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを使用する場合は、予め、無機微粒子分散液に重合度が1000以下のポリビニルアルコールを無機微粒子に対して0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%添加してから、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを添加すると、著しい粘度上昇が無く好ましい。

30

【0131】

空隙型インク受容層の水溶性バインダーに対する微粒子の比率は、質量比で2～20倍であることが好ましい。質量比が2倍未満である場合には、空隙型インク受容層の空隙率が低下し、十分な空隙容量が得にくくなるだけでなく、過剰の水溶性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぎ、インク吸収速度を低下させる要因となる。一方、この比率が20倍を越える場合には、空隙型インク受容層を厚膜で塗布した際に、ひび割れが生じやすくなり好ましくない。特に好ましい水溶性バインダーに対する微粒子の比率は、2.5～12倍、最も好ましくは3～10倍である。

40

【0132】

上記の気相法シリカを用いた空隙型インク受容層においては、ジルコニウム原子やアルミニウム原子を分子内に含む化合物を添加すると、カラーブリードや滲みが向上する点で好ましい。

【0133】

本発明で用いる記録媒体において、ジルコニウム原子を分子内に有する化合物としては、例えば、酸化ジルコニウム、ニフッ化ジルコニウム、三フッ化ジルコニウム、四フッ化ジルコニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸塩（例えば、カリウム塩等）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、ヘプタフルオロジルコニ

50

ウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、オクタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、リチウム塩等）、フッ化酸化ジルコニウム、二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、ヘキサクロロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）、塩酸化ジルコニウム（塩化ジルコニル）、二臭化ジルコニウム、三臭化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、臭化酸化ジルコニウム、三ヨウ化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、過酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、p-トルエンスルホン酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硫酸ジルコニルナトリウム、酸性硫酸ジルコニル三水和物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、リン酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニルアンモニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセテート、ジルコニウムアセテート、ビス（アセチルアセトナート）ジクロロジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）クロロジルコニウム等が挙げられる。これらの化合物の中でも、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、塩酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニルが好ましく、特に炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニルが最も好ましい。

【0134】

本発明において、記録媒体で用いることのできる分子内にアルミニウム原子を含む化合物としては、例えば、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、ヘキサフルオロアルミン酸（例えば、カリウム塩）、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム（例えば、ポリ塩化アルミニウム）、テトラクロロアルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩等）、臭化アルミニウム、テトラブromoアルミン酸塩（例えば、カリウム塩等）、ヨウ化カリウム、アルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等）、塩素酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、チオシアン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン）、硫酸アンモニウムアルミニウム（アンモニウムミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム、リン酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、リン酸水素アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸珪酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセトネート）等を挙げることができる。これらの中でも、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硫酸珪酸アルミニウムが好ましく、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウムが最も好ましい。

【0135】

上記各金属化合物は、インクジェット記録用紙1m²当り、通常0.05～25mmol、好ましくは0.25～10mmol、特に好ましくは0.5～5mmolの範囲で用いられる。

【0136】

シリカを用いた空隙型インク受容層において、シランカップリング剤を添加するとカラーブリードを低減する効果があり好ましい。

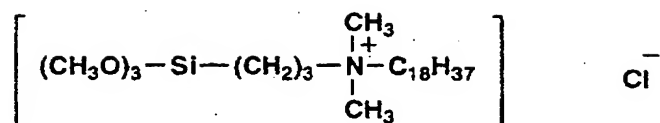
【0137】

シランカップリング剤としては、第四級アンモニウム塩とジ又はトリアルコキシシラニル基とを有する化合物が好ましい。好ましいシランカップリング剤の例としては、(イ) 3-(トリメトキシシリル)プロピルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、(ロ) N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、(ハ) 3-(トリメトキシシリル)プロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライド及び(ニ) イミダゾール基を有するシランカップリング剤等を挙げることができる。これらの化学式を下記に示す。

【0138】

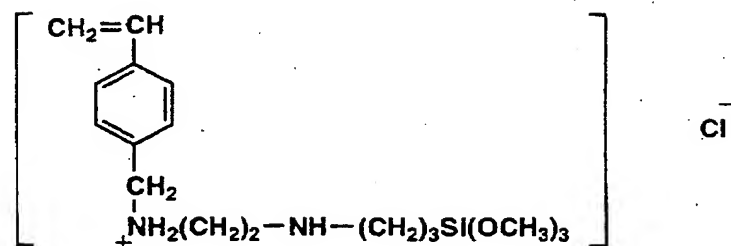
【化15】

(イ)



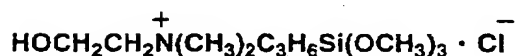
10

(ロ)

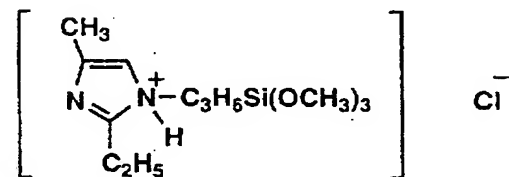


20

(ハ)



(ニ)



30

【0139】

40

上記シランカップリング剤の硬化は、複数のアルコキシシラニル基が水（空気中の水分で可能）の存在下にシラノール基に変化し、シランカップリング剤同士が、（好ましくは加熱により）シラノール基間の縮合反応により結合して、架橋構造を形成することにより行われる。

【0140】

これらのカチオン性物質は、透明多孔質層塗布液に添加するとシリカ等の無機微粒子の表面のアニオン電荷と相互作用して凝集を生じる可能性があるが、架橋剤塗布液中に含有させる場合、その問題がなく、有効量を添加して透明多孔質層の膜質の向上に効果をあげることができる。カチオン性物質の添加量としては、 $0.01 \sim 3.6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 程度であることがさらに好ましい。

50

【0141】

本発明において、記録媒体に用いられる支持体としては、吸水性支持体（例えば、紙等）や非吸収性支持体を用いることができるが、より高品位なプリントが得られる観点から、非吸水性支持体が好ましい。

【0142】

吸水性支持体では、単に高品位なプリントが得にくいだけでなく、オーバーコートした各添加剤成分が、塗布後に紙中に拡散して、添加剤本来の効果を損なう結果となる。

【0143】

好ましく用いられる非吸収性支持体としては、例えば、ポリエステル系フィルム、ジアセテート系フィルム、トリアセテート系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリイミド系フィルム、セロハン、セルロイド等の材料からなる透明又は不透明のフィルム、あるいは基紙の両面をポリオレフィン樹脂被覆層で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRCペーパー等が用いられる。

【0144】

上記空隙型インク受容層を形成する水溶性塗布液中には、各種の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、例えば、カチオン性媒染剤、架橋剤、界面活性剤（カチオン、ノニオン、アニオン、両性）、白地色調調整剤、蛍光増倍剤、防黴剤、粘度調整剤、低沸点有機溶剤、高沸点有機溶剤、ラテックスエマルジョン、褪色防止剤、紫外線吸収剤、多価金属化合物（水溶性もしくは非水溶性）、マット剤、シリコンオイル等が挙げられるが、中でもカチオン媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。

【0145】

カチオン媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基及び第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、長期保存での変色や耐光性の劣化が少ないことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。

【0146】

好ましいポリマー媒染剤は、上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体又は縮重合体として得られる。

【0147】

また、水溶性バインダーの架橋剤を含有させることも特に好ましい。架橋剤により、空隙型インク受容層の耐水性が改善され、また、インクジェット記録時に水溶性バインダーの膨潤が抑制されるためにインク吸収速度が向上する。

【0148】

架橋剤としては、従来公知の架橋剤を使用することができ、無機系架橋剤（例えば、クロム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、ホウ酸類等）や有機系架橋剤（例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、N-メチロール系架橋剤、アクリロイル系架橋剤、ビニルスルホン系架橋剤、活性ハロゲン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、エチレンイミノ系架橋剤等）等を使用することができる。これらの架橋剤は、水溶性バインダーに対して、概ね1～50質量%であり、好ましくは2～40質量%である。

【0149】

水溶性バインダーがポリビニルアルコール類であり、微粒子がシリカである場合、架橋剤としては、ホウ酸類やジルコニウム化合物等の無機系架橋剤及びエポキシ系架橋剤が、特に好ましい。

【0150】

本発明に用いることができる記録媒体の作製において用いることのできる塗布方法は、公知の方法から適宜選択して行うことができ、例えば、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、押し出し塗布方法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294

10

20

30

40

50

号公報に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0151】

本発明に用いることができる記録媒体の空隙型インク受容層は、単層であっても多層であっても良く、多層構成の場合には、全ての層を同時に塗布することが、製造コスト低減の観点から好ましい。

【0152】

本発明のインクジェット記録方法においては、電気・機械変換方式によりインクを吐出することで記録を行うことが好ましい。電気・機械変換方式には、例えば、圧電素子を用いた電気・機械変換方式が挙げられる。圧電素子としては、例えば、ピエゾ素子が挙げられる。

10

【0153】

本発明のインクジェット記録方法は、電気・熱変換方式によりインクを吐出することで記録を行うことが好ましい。電気・熱変換方式には、例えば、発熱素子を用いた電気・熱変換方式が挙げられる。

【0154】

本発明における記録時の記録密度としては、720 dpi以上、2880 dpi以下が好ましい。写真調の高画質な画像を得るためには、記録密度が高いことが好ましいが、高すぎると記録体へのインク出射量が多くなり、ビーディング、ブリーディングを発生しやすくなるため好ましくない。液滴体積としては、小さすぎると飛翔時の安定性が悪く、大きすぎると粒状性劣化を引き起こす恐れがあり、0.1 p l以上、10 p l以下が好ましい

20

【0155】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、%の表示は、特に断りがない限り、質量%を表す。

【0156】

実施例1

《記録媒体の作製》

〔記録媒体1の作製〕

(シリカ分散液D1、D2の調製)

予め均一に分散されている1次粒子の平均粒径が約0.012 μm の気相法シリカ(日本アエロジル社製:アエロジル200)を25%、水溶性蛍光増白剤UVITE XNFW LIQUID(チバ・スペシャリティーケミカルズ社製)を0.3%含むシリカ分散液B1(pH=2.3、エタノール1%含有)の400Lを、カチオン性ポリマーP-1を12%、n-プロパノールを10%及びエタノールを2%含有する水溶液C1(pH=2.5、サンプロコ社製の消泡剤SN381を2g含有)の110Lに、室温で3000 rpmで攪拌しながら添加した。次いで、ホウ酸とホウ砂が1:1の質量比である混合水溶液A1(各々3%の濃度)の54Lを攪拌しながら徐々に添加した。

30

【0157】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで、3 kN/cm²の圧力で分散し、全量を純水で630Lに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液D1を得た。

40

【0158】

一方、上記シリカ分散液B1の400Lを、カチオン性ポリマーP-2を12%、n-プロパノール10%及びエタノールを2%含有する水溶液C2(pH=2.5)の120Lに、室温で3000 rpmで攪拌しながら添加し、次いで、上記混合液A1の52Lを攪拌しながら徐々に添加した。

【0159】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで3 kN/cm²の圧力で分散し、全量を純水で630Lに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液D2を得た。

【0160】

50

上記シリカ分散液 D 1、D 2 を、それぞれ 30 μm の濾過精度を有するアドバンテック東洋社製の T C P - 30 タイプのフィルターを用いて濾過を行った。

【0161】

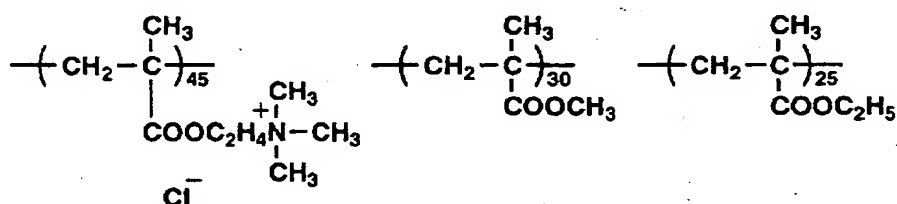
(オイル分散液の調製)

ジイソデシルフタレート 20 kg、酸化防止剤 (A O - 1) 20 kg と 45 kg の酢酸エチルとを混合した後、加熱溶解し、これを酸処理ゼラチン 8 kg、カチオン性ポリマー P - 1 を 2.9 kg 及びサポニン 10.5 kg とを含有するゼラチン水溶液 210 L と 5.5 °C で混合し、高圧ホモナイザーで乳化分散した後、全量を純水で 300 L に仕上げて、オイル分散液を調製した。

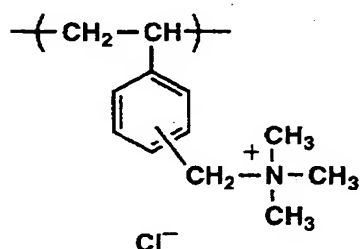
【0162】

【化 16】

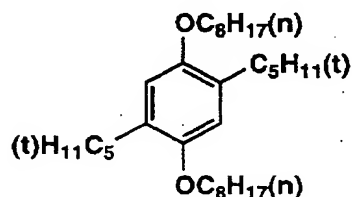
カチオン性ポリマー P-1



カチオン性ポリマー P-2



酸化防止剤(AO-1)



【0163】

(塗布液の調製)

上記調製した各分散液を使用して、以下に記載の各添加剤を順次混合して、塗布液を調製した。なお、各添加量は、塗布液 1 L 当りの量で表示した。

【0164】

〈第 1 層用塗布液：最下層〉

シリカ分散液 D 1

580 ml

ポリビニルアルコール (クラレ社製：P V A 203) 10% 水溶液 5 ml

ポリビニルアルコール (平均重合度：3800 ケン化度 88%) 6.5% 水

10

20

30

40

50

溶液 290 ml
 オイル分散液 30 ml
 ラテックス分散液（昭和高分子社製 AE803） 42 ml
 エタノール 8.5 ml
 純水で全量を1000 mlに仕上げた。

【0165】

〈第2層用塗布液〉

シリカ分散液D1 600 ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA203）10%水溶液 5 ml
 ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）6.5% 10
 水溶液 270 ml
 オイル分散液 20 ml
 ラテックス分散液（昭和高分子社製：AE803） 22 ml
 エタノール 8 ml
 純水で全量を1000 mlに仕上げた。

【0166】

〈第3層用塗布液〉

シリカ分散液D2 630 ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA203）10%水溶液 5 ml
 ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）6.5% 20
 水溶液 270 ml
 オイル分散液 10 ml
 ラテックス分散液（昭和高分子社製 AE803） 5 ml
 エタノール 3 ml
 純水で全量を1000 mlに仕上げた。

【0167】

〈第4層用塗布液〉

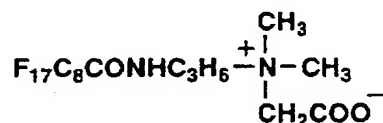
シリカ分散液D2 660 ml
 ポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA203）10%水溶液 5 ml
 ポリビニルアルコール（平均重合度：3800 ケン化度88%）6.5% 30
 水溶液 250 ml
 ベタイン型界面活性剤-1の4%水溶液 3 ml
 サポニンの25%水溶液 3 ml
 エタノール 3 ml
 純水で全量を1000 mlに仕上げた。

【0168】

【化17】

ベタイン型界面活性剤-1

40



【0169】

上記の様にして調製した各塗布液を、20 μmの濾過精度を有するアドバンテック東洋社製のTCPD-30フィルターで濾過した後、TCPD-10フィルターで濾過した。

50

【0170】

(記録媒体の塗布)

次に、上記の各塗布液を下記の湿潤膜厚となるよう、40℃で両面にポリエチレンを被覆した紙支持体上に、スライドホッパー型コーターを用いて4層同時塗布した。

【0171】

〈湿潤膜厚〉

第1層：42 μm 第2層：39 μm 第3層：44 μm 第4層：38 μm

インク受容層用塗布液の塗布後の乾燥は、5℃に保った冷却ゾーンを15秒間通過させて膜面の温度を13℃にまで低下させたあと、複数設けた乾燥ゾーンの温度を適宜設定して乾燥を行った後、ロール状に巻き取って記録媒体1を得た。

【0172】

なお、上記紙支持体は、幅が1.5m、長さが4000mのロール状に巻かれた下記の支持体を用いた。

【0173】

〈紙支持体〉

使用した紙支持体は、含水率が8%で、坪量が170gの写真用原紙表面を、アナターゼ型酸化チタンを6%含有するポリエチレンを厚さ35 μm で押し出し熔融塗布し、裏面には厚さ40 μm のポリエチレンを押し出し熔融塗布した。表面側は、コロナ放電した後、ポリビニルアルコール(クラレ社製 PVA235)を記録媒体1 m^2 当り0.05gになるように下引き層を塗布し、裏面側にはコロナ放電加工した後、Tgが約80℃のスチレン・アクリル酸エステル系ラテックスバインダー約0.4g、帯電防止剤(カチオン性ポリマー)0.1g及び約2 μm のシリカ0.1gをマット剤として含有するバック層を塗布した。

【0174】

〔記録媒体2の作製〕

記録媒体1の作製において、上記第4層用塗布液を純水で仕上げる前に、更に13.1 mmol の酢酸ジルコニル(分子量215)の20%水溶液を徐々に添加し、次いで0.01 mmol の硝酸ジルコニルの水溶液を添加し、最後に液全体の体積が1000 ml になるように純水を加えて半透明状の塗布液を用いた以外は同様にして、記録媒体2を作製した。

【0175】

〔記録媒体3の作製〕

記録媒体1の作製において、上記第4層用塗布液を純水で仕上げる前に、更に塩基性ポリ水酸化アルミニウム(理研グリーン株製のピュラケムWT)3gを添加し、最後に液全体の体積が1000 ml になるように純水を加えた塗布液を用いた以外は同様にして、記録媒体3を作製した。

【0176】

〔記録媒体4の作製〕

前記作製した記録媒体1のインク受容層表面に、下記オーバーコート液20 g/m^2 を塗布後、乾燥して記録媒体4を作製した。

【0177】

(オーバーコート液)

ホウ砂1部に、水97.8部、界面活性剤(大日本インク化学工業製、F-144D)0.2部及びカチオン性シランカップリング剤として信越化学工業製POLON-MF-50の1部を添加、攪拌し、オーバーコート液を調製した。

【0178】

《インクの調製》

10

20

30

40

50

【インク 1 の調製】

下記各組成物を混合、攪拌した後、細孔径 0.45 μm メンブランフィルターを用いて濾過して、インク 1 を調製した。

【0179】

例示化合物 Y-2	3.5%
3-メチル-1,3-ブタンジオール	10.0%
エチレングリコール	10.0%
グリセリン	5.0%
サーフィノール 465 (Air Products 社製)	1.2%
Proxel GXL (D) (アビシア社製)	0.1%
イオン交換水で 100% に仕上げた。	

10

【0180】

【インク 2～30 の調製】

上記インク 1 の調製に準じて、表 1 に記載の各組成からなるインク 2～30 を調製した。

【0181】

【表 1】

インク 番号	染料		有機溶剤1		有機溶剤2		界面活性剤 種類 (質量%)	一般式(8) (質量%)	防腐剤 Proxel (質量%)	備考
	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)				
1	Y-2	3.5	3M138D	10.0	EG/Gly	10/5	S465(1.2)	—	0.10	本発明
2	Y-5	3.9	3M138D	9.0	DEG/HD	9/10	—	L-62(1.1)	0.10	本発明
3	Y-3	4.1	3M138D	8.0	TriEG/2-Py	9/7	—	—	—	本発明
4	Y-5	4.0	3M138D	9.0	DEG/Gly	10/5	S465(0.9)	—	0.05	本発明
5	Y-4	4.0	2M148D	7.0	HD/TriEG	10/4	—	—	—	本発明
6	Y-5	4.5	2M148D	12.0	DEG/Gly	10/7	—	L-62(0.8)	0.11	本発明
7	Y-2	3.5	2M148D	10.0	HD/2-Py	5/10	—	—	—	本発明
8	Y-5	4.2	2M148D	11.0	DEG/TriEG	5/10	—	—	0.07	本発明
9	AY17	3.2	—	—	EG/DEG	30/5	—	—	0.10	比較例
10	M-2	5.0	3M138D	8.0	HD/TriEG	10/5	S485(1.5)	—	0.10	本発明
11	M-7	4.0	3M138D	9.0	DEG	10	—	L-61(1.1)	—	本発明
12	M-2	4.0	3M138D	12.0	Gly/2-Py	5/11	—	—	—	本発明
13	M-8	3.8	3M138D	20.0	EG	10	—	—	0.05	本発明
14	M-4	4.5	2M148D	7.0	EG/Gly/HD	10/4/4	S485(0.9)	—	—	本発明
15	M-9	4.1	2M148D	10.0	EG/DEG	10/10	—	L-61(0.8)	0.11	本発明
16	M-1	4.4	2M148D	14.0	DEG/2-Py	5/5	—	—	—	本発明
17	M-8	4.0	2M148D	7.0	Gly/HD/TriEG/2-Py	5/4/4/2	—	—	0.13	本発明
18	AR52	2.0	—	—	Gly/TriEG	20/5	—	—	—	比較例
19	DB199	3.7	3M138D	7.0	DEG/Gly	10/5	S485(1.5)	—	0.10	本発明
20	DB199	3.9	3M138D	11.0	2-Py	10	—	—	0.10	本発明
21	DB86	4.1	2M148D	9.0	DEG/Gly	5/3	—	L-61(1.0)	—	本発明
22	DB86	4.2	2M148D	15.0	EG/TriEG	8/3	—	—	—	本発明
23	AB9	2.8	—	—	DEG/Gly	10/10	—	—	0.10	比較例
24	K-1	10.0	3M138D	7.0	EG/Gly/2-Py	5/5/5	S465(1.8)	—	0.10	本発明
25	K-1	11.0	3M138D	9.0	EG/DEG/TriEG	2/3.5/6	S465(1.5)	—	—	本発明
26	K-1	11.0	2M148D	8.0	EG/DEG/Gly/TriEG	2/2/4/3	—	L-62(1.2)	0.12	本発明
27	K-2	10.0	2M148D	8.0	DEG/Gly/HD/2-Py	2.4/1.8/3/5	—	L-62(1.1)	0.10	本発明
28	K-4	10.0	2M148D	12.0	TriEG/2-Py	5/5	—	—	0.10	本発明
29	K-1	9.0	2M148D	11.0	Gly/TriEG	3/5	—	—	—	本発明
30	K-5	7.5	—	—	EG/DEG/Gly/TriEG	1.5/5/2/7	—	—	0.10	比較例

【0182】

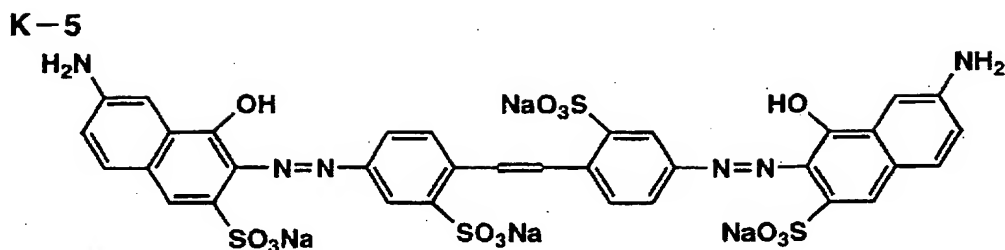
【化18】

10

20

30

40



10

【0183】

表1中に記載の略称を、以下に示す。

AY17: C. I. アシッドイエロー17

AR52: C. I. アシッドレッド52

DB86: C. I. ダイレクトブルー86

DB199: C. I. ダイレクトブルー199

AB9: C. I. アシッドブルー9

3M13BD: 3-メチル-1, 3-ブタンジオール

2M14BD: 2-メチル-1, 4-ブタンジオール

EG: エチレングリコール

DEG: ジエチレングリコール

Gly: グリセリン

HD: 1, 5-ヘキサジオール

TriEG: トリエチレングリコール

2-Py: 2-ピロリドン

S465: サーフィノール465 (Air Products社製)

S485: サーフィノール485 (Air Products社製)

L-62: アデカプルロニックL-62 (旭電化社製)

L-61: アデカプルロニックL-61 (旭電化社製)

Proxel: Proxel GXL (D) (アビシア社製)

《画像試料の作成》

ノズル直径23 μ m、駆動周波数5kHz、ノズル数128、ノズル密度、ノズル密度90dpiのピエゾ型ヘッドを搭載し、最大記録密度720 \times 720dpi、1滴あたりのインク液滴体積8plとなるように設定したオンデマンド型インクジェットプリンタに、前記調製したインク1をセットし、さらに記録媒体として記録媒体1をセットして、10cm \times 10cmのベタ画像を印字して、画像試料1Aを作成した。次いで、記録媒体を記録媒体2、3、4、普通紙としてコピー用紙であるコニカコピーペーパーNR-A80 (コニカ(株)製)、コピー用紙Xerox4024 (ゼロックス(株)製)を上記インクジェットプリンタにセットし、それぞれインク1を用いて画像試料1B (記録媒体2)、1C (記録媒体3)、1D (記録媒体4)、1E (NR-A80)、1F (Xerox4024)を作成した。

40

【0184】

上記インク1を用いた画像試料1A~1Fの作成と同様にして、インク2~インク30を用いて、画像試料(2A~2F)~(30A~30F)を作成した。

【0185】

《画像試料の画質評価》

以上のようにして作成した各画像について、以下の評価を行った。

【0186】

(フェザリング耐性の評価)

50

各画像試料の印字部と非印字部の境界を目視で観察し、下記の評価基準に則りフェザリング（輪郭のにじみ）を評価した。

【0187】

- ◎：輪郭の滲みなし
 - ：不規則な輪郭の滲みがほとんどみられない
 - ×：不規則な輪郭の滲みが多い
- （ビーディング耐性の評価）

各画像試料のベタ印字部におけるまだら模様を目視で観察し、下記の評価基準に則り、ビーディング（まだら模様）を評価した。

【0188】

- ◎：まだら模様の発生が認められない
- ：まだら模様の発生がほとんど認められない
- △：まだら模様の発生が認められる
- ×：まだら模様の発生が顕著である

（耐光性の評価）

各画像試料を、Xeフェードメーター（7万lux）にて48時間曝射したときの画像試料及び未曝射の画像試料のそれぞれについて、X-rite 938 Spectrodensitometer（測定条件；C光源）で各画像の反射濃度を測定し、下記評価基準により耐光性を評価した。

【0189】

残存率（％）＝（曝射試料の反射濃度）／（未曝射試料の反射濃度）

- ◎：残存率が80％以上
- ：残存率が40％以上80％未満
- △：残存率が40％未満

以上の各評価の結果を表2及び表3に示す。

【0190】

【表2】

10

20

インク 番号	記録媒体 1 (A)		耐光性	記録媒体 2 (B)		耐光性	記録媒体 3 (C)		備考
	フェザリング	ピーディング		フェザリング	ピーディング		フェザリング	ピーディング	
1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
9	◎	×	△	◎	×	△	◎	×	比較例
10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
18	◎	×	△	◎	×	△	◎	×	比較例
19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
23	◎	×	△	◎	×	△	◎	×	比較例
24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
27	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
29	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
30	◎	×	△	◎	×	△	◎	×	比較例

【0191】

【表 3】

10

20

30

40

インク 番号	記録媒体 4 (D)				NR-A80 (E)				Xerox (F)				備考
	フェザリング	ビーディング	耐光性	耐光性	フェザリング	ビーディング	耐光性	耐光性	フェザリング	ビーディング	耐光性	耐光性	
1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
9	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	比較例
10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
18	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	比較例
19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
23	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	比較例
24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
27	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
29	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
30	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	比較例

【0192】

表2、3より明らかなように、本発明に係る構成からなるインクジェットインクを用いて作成した画像は、比較例に対して、フェザリング耐性及びビーディング耐性が良好で、かつ耐光性に優れていることが分かる。

【0193】

更に、実験結果は記載していないが、上記方法で連続吐出を行っても、本発明のインクは問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクが、電気-機械変換方式のプリンター

10

20

30

40

50

に対する高い適合性を有していることを確認することができた。

【0194】

実施例 2

実施例 1 に記載の画像試料の作成において、プリンタをセイコーエプソン製インクジェットプリンタ MJ-810C（電気-機械変換方式）とし、記録媒体 3 及びコニカコピーペーパー NR-A80（コニカ（株）製）を用いて、それぞれインク 1～30 により画像試料を作成し、実施例 1 に記載の各評価方法に従い評価を行い、得られた結果を表 4 に示す。

【0195】

【表 4】

インク 番号	記録媒体 4 (D)			NR-A80 (E)			備考
	フェザリング	ビーディング	耐光性	フェザリング	ビーディング	耐光性	
1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
3	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
4	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
7	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
8	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
9	◎	×	△	×	×	△	比較例
10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
11	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
12	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
13	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
15	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
16	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
17	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
18	◎	×	△	×	×	△	比較例
19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
21	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
22	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
23	◎	×	△	×	×	△	比較例
24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
27	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
28	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
29	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
30	◎	×	△	×	×	△	比較例

【0196】

表 4 より明らかなように、本発明に係る構成からなるインクジェットインクを用いて形成した画像は、比較例に対し、フェザリング耐性及びビーディング耐性が良好で、かつ耐光性に優れていることが分かる。

【0197】

更に、実験結果は記載していないが、上記方法で連続吐出を行っても、本発明のインクは問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクが、電気-機械変換方式のプリンターに対する高い適合性を有していることを確認することができた。

【0198】

実施例3

《インクの調製》

〔インク31の調製〕

下記の各組成物を混合、攪拌した後、細孔径0.45 μ mメンブランフィルターを用いてろ過し、インク31を調製した。

【0199】

例示化合物Y-1	3.3%
3-メチル-1,3-ブタンジオール	5.0%
エチレングリコール	10.0%
グリセリン	5.0%
サーフィノール465	1.2%
プロキセルGXL(D)	0.1%
イオン交換水で100%に仕上げた。	

【0200】

〔インク32～60の調製〕

上記インク31の調製と同様にし、表5に記載の各組成物からなるインク32～60を調製した。

【0201】

【表5】

インク 番号	染料		有機溶剤 1		有機溶剤 2		界面活性剤 種類 (質量%)	一般式(8) (質量%)	防錆剤 Proxel (質量%)	備考
	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)				
31	Y-1	3.3	3M138D	5.0	EG/Gly	10/5	S465(1.2)	—	0.10	本発明
32	Y-5	3.7	3M138D	8.0	DEG/Gly	4/2	—	L-62(1.0)	—	本発明
33	Y-2	4.0	3M138D	7.0	EG/2-Py	5/5	—	—	—	本発明
34	Y-5	4.1	3M138D	9.0	EG/Gly	3/5	—	—	—	本発明
35	Y-3	4.0	2M148D	7.0	EG/DEG/TriEG	1/2/5	S465(2.0)	—	—	本発明
36	Y-5	4.4	2M148D	7.0	DEG/Gly/HD	3/3/1	—	L-62(0.8)	0.10	本発明
37	Y-4	3.4	2M148D	8.0	HD/TriEG	5/2	—	—	—	本発明
38	Y-5	4.3	2M148D	8.0	DEG	7	—	—	0.10	本発明
39	AY17	3.3	—	—	EG/DEG/Gly	5/5/5	—	—	—	比較例
40	M-4	5.0	3M138D	8.0	HD/TriEG	10/5	S485(1.5)	—	0.10	本発明
41	M-9	4.0	3M138D	9.0	DEG	10	—	L-61(1.1)	—	本発明
42	M-4	4.0	3M138D	12.0	Gly/2-Py	5/11	—	—	—	本発明
43	M-8	3.8	3M138D	20.0	EG	10	—	—	0.10	本発明
44	M-1	4.5	2M148D	7.0	EG/Gly/HD	10/4/4	S485(0.9)	—	—	本発明
45	M-7	4.1	2M148D	10.0	EG/DEG	10/10	—	L-61(0.8)	0.10	本発明
46	M-1	4.4	2M148D	14.0	DEG/2-Py	5/5	—	—	—	本発明
47	M-7	4.0	2M148D	7.0	Gly/HD/TriEG/2-Py	5/4/4/2	—	—	0.10	本発明
48	AR52	2.0	—	—	Gly/TriEG	20/5	—	—	—	比較例
49	DB199	3.5	3M138D	10.0	TriEG	5	S485(1.9)	—	0.10	本発明
50	DB86	3.9	3M138D	11.0	Gly/2-Py	1/4	—	—	0.10	本発明
51	DB86	3.5	2M148D	9.0	DEG/Gly	5/3	—	L-61(1.1)	0.10	本発明
52	DB199	4.0	2M148D	14.0	Gly/TriEG	2/2	—	—	—	本発明
53	AB9	2.9	—	—	Gly/TriEG	10/5	—	—	0.10	比較例
54	K-1	9.0	3M138D	8.0	EG/Gly/2-Py	5/5/5	S465(1.8)	—	0.10	本発明
55	K-2	8.0	3M138D	7.0	EG/DEG/TriEG	2/3.5/6	S465(1.5)	—	—	本発明
56	K-1	9.0	2M148D	7.0	EG/DEG/Gly/TriEG	2/2/4/3	—	L-62(0.9)	—	本発明
57	K-4	10.0	2M148D	7.0	DEG/Gly/HD	2.4/1.8/3	—	L-62(1.1)	0.10	本発明
58	K-4	9.0	2M148D	12.0	TriEG	5	—	—	—	本発明
59	K-1	9.0	2M148D	11.0	Gly/TriEG	3/2	—	—	0.10	本発明
60	K-5	6.8	—	—	EG/DEG/Gly/HD/TriEG	3/3/3/2/3	—	—	0.10	比較例

【0202】

《画像試料の作成》

プリンタとして、キヤノン社製のインクジェットプリンタBJ S700（電気-熱変換方式）を用い、記録媒体として、実施例1で作製した記録媒体1及びコピー用紙Xerox 4024（ゼロックス（株）製）を用い、上記調製したインク31～60を用いて各画像試料を作成し、実施例1に記載の方法と同様にしてフェザリング耐性、ビーディング耐性及び耐光性の各評価を行い、得られた結果を表6に示す。

【0203】

【表6】

10

20

30

40

50

インク 番号	記録媒体 1 (A)			Xerox (F)			備考
	フェザリング	ビーディング	耐光性	フェザリング	ビーディング	耐光性	
31	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
32	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
33	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
34	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
35	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
36	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
37	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
38	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
39	◎	×	△	×	×	△	比較例
40	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
41	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
42	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
43	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
44	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
45	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
46	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
47	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
48	◎	×	△	×	×	△	比較例
49	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
50	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
51	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
52	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
53	◎	×	△	×	×	△	比較例
54	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
55	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
56	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
57	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
58	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
59	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
60	◎	×	△	×	×	△	比較例

【0204】

表6より明らかなように、本発明に係る構成からなるインクジェットインクを用いて作成した画像は、比較例に対して、フェザリング耐性及びビーディング耐性が良好で、かつ耐光性に優れていることが分かる。

【0205】

更に、実験結果は記載していないが、上記方法で連続吐出を行っても、本発明のインクは問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクが、電気-熱変換方式のプリンターに対する高い適合性を有していることを確認することができた。

【0206】

実施例4

実施例3に記載の画像試料の作成において、プリンタをヒューレットパッカード社製インクジェットプリンタhp cp1160（電気-熱変換方式）とし、実施例1で作製した記録媒体2及びコニカコピーペーパーNR-A80（コニカ（株）製）を用いて、それぞれインク31～60により画像試料を作成し、実施例1に記載の各評価方法に従い評価を

10

20

30

40

50

行い、得られた結果を表 7 に示す。

【0207】

【表 7】

インク 番号	記録媒体 2 (B)			NR-A80 (E)			備考
	フェザリング	ビーディング	耐光性	フェザリング	ビーディング	耐光性	
31	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
32	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
33	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
34	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
35	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
36	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
37	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
38	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
39	◎	×	△	×	×	△	比較例
40	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
41	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
42	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
43	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
44	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
45	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明
46	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
47	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
48	◎	×	△	×	×	△	比較例
49	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
50	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
51	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
52	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
53	◎	×	△	×	×	△	比較例
54	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
55	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
56	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
57	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
58	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
59	◎	◎	◎	○	○	◎	本発明
60	◎	×	△	×	×	△	比較例

【0208】

表 7 より明らかなように、本発明に係る構成からなるインクジェットインクを用いて形成した画像は、比較例に対し、フェザリング耐性及びビーディング耐性が良好で、かつ耐光性に優れていることが分かる。

【0209】

更に、実験結果は記載していないが、上記方法で連続吐出を行っても、本発明のインクは問題なく使用でき、本発明のインクジェットインクが、電気-熱変換方式のプリンターに対する高い適合性を有していることを確認することができた。

【0210】

実施例 5

《インクセットの作製》

〔インクセット A ～ D の作製〕

下記の各組成物を混合、攪拌した後、細孔径 0.45 μm メンブランフィルターを用いてろ過して、イエローインクである Y インク a を調製した。

【0211】

例示化合物 Y-2	5.1%
3-メチルー1,3-ブタンジオール	8.0%
ジエチレングリコール	5.0%
グリセリン	5.0%
サーフィノール 465	1.1%
プロキセル GXL (D)	0.1%
イオン交換水で 100% に仕上げた。	

10

【0212】

次いで、上記 Y インク a の調製方法に準じて、水溶性染料の種類、水溶性有機溶剤の種類及び量、その他添加剤の種類及び量を表 8 に記載のように変更した以外は同様にして、イエローインク (Y インク b ～ d)、マゼンタインク (M インク a ～ d)、シアンインク (C インク a ～ d)、ブラックインク (K インク a ～ d) を調製した。

【0213】

以上のようにして調製した各インクを、表 8 に示すような組み合わせでインクセット A ～ D を作製した。

【0214】

20

【表 8】

インク セット 番号	インク 番号	染料		有機溶剤 1		有機溶剤 2		界面活性剤 種類 (質量%)	一般式 (8) (質量%)	防腐剤 Proxel (質量%)
		種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)			
A	Yインク a	Y-2	5.1	3M138D	8.0	DEG/Gly	5/5	S465(1.1)	—	0.10
	Mインク a	M-1	5.1	2M148D	9.0	EG/Gly/2-PrOH	10/3/1	S465(1.2)	—	0.10
	Cインク a	DB199	3.9	3M138D	10.0	DEG/TriEG	5/5	S485(1.3)	—	0.10
	Kインク a	K-1	10.0	2M148D	10.0	TriEG	5	S465(1.8)	L-62(0.9)	0.10
B	Yインク b	Y-3	3.9	3M138D	9.0	DEG/Gly/HD	5/2/2	—	—	0.10
	Mインク b	M-4	4.1	3M138D	8.0	EG/DEG/Gly/TriEG	3/2/2/4	—	—	0.10
	Cインク b	DB199	3.5	2M148D	10.0	DEG/Gly/HD	5/2/2	—	—	—
	Kインク b	K-1	11.0	2M148D	11.0	EG/Gly/2-Py	2/5/5	—	—	0.10
C	Yインク c	Y-4	4.4	3M138D	5.0	EG/DEG/Gly	5/5/5	—	—	—
	Mインク c	M-4	4.2	—	—	EG/Gly/TriEG	10/5/5	—	—	0.10
	Cインク c	DB199	4.2	—	—	EG/DEG/HD/2-Py	3/3/5/10	—	—	0.10
	Kインク c	K-3	7.6	2M148D	7.0	EG/2-Py	10/4	—	L-61(1.2)	—
D	Yインク d	AY17	2.8	—	—	EG/Gly/TriEG	10/10/5	—	—	0.10
	Mインク d	AR52	2.5	—	—	DEG/HD	18/3	—	—	0.10
	Cインク d	AB9	3.0	—	—	EG/DEG/Gly	7/8/7	—	—	—
	Kインク d	K-5	9.0	—	—	DEG/HD/TriEG	10/5/4	—	—	—

【0215】

表8において、前記に記載した以外の化合物の略称を以下に示す。

2-PrOH: 2-プロパノール

《画像試料の作成》

ノズル直径 $23\mu\text{m}$ 、駆動周波数 10kHz 、1色当りのノズル数 128、同色ノズル密度 90dpi の piezo 型ヘッドを搭載し、記録密度 $1440\text{dpi} \times 1440\text{dpi}$ 、1滴あたりのインク液滴体積が 6pl となるように設定したオンデマンド型インクジェット

10

20

30

40

50

プリンタに、インクセット A をセットし、さらに記録媒体として記録媒体 1 をセットして、各インクにより 10 cm × 10 cm のベタ画像を、各色インクのベタ画像が隣接するように印字した。印字は各色のインクが全て組み合わせるように隣接する位置を変えて行った。

【0216】

同様に記録媒体を実施例 1 で作製した記録媒体 2、普通紙としてコピー用紙であるコニカコピーペーパー NR-A80（コニカ（株）製）、コピー用紙 Xerox 4024（ゼロックス（株）製）を上記インクジェットプリンタにセットし、それぞれインクセット A～D を用いて同様の画像印字を行い、各画像試料を作成した。

【0217】

《画像試料の画質評価》

以上のようにして作成した画像試料について、下記の方法に従って色混ざりの評価を行い、得られた結果を表 9 に示す。

【0218】

〈色混ざり評価〉

得られた各試料の色間の境界における色混ざりの有無を目視観察し、下記の評価基準に則り、色混ざりの評価を行った。

【0219】

◎：全ての色の境界部でほとんど色間での色混ざりの発生が認められない

○：1、2 色で、わずかに境界での色混ざりが観察された

△：数色において、境界での色混ざりが観察された

×：数色で、かなり激しい色混ざりが確認された

【0220】

【表 9】

インクセット 番号	色混ざり評価				備考
	記録媒体 1	記録媒体 2	NR-A80	Xerox4024	
A	◎	◎	◎	◎	本発明
B	○	○	○	○	本発明
C	△	△	△	△	比較例
D	×	×	×	×	比較例

【0221】

表 9 の結果から明らかなように、本発明のインクジェットインクセットは色混ざりが改良されていることが分かる。

【0222】

【発明の効果】

本発明により、専用記録媒体及び普通紙での記録画像のフェザリング耐性、ビーディング耐性、耐光性に優れたインクジェットインク、色混ざりが改良されたインクジェットインクセット及びインクジェット記録方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 B 31/08
C 0 9 B 33/06
C 0 9 B 33/10
C 0 9 B 35/03
C 0 9 B 62/09

F I

C 0 9 B 31/08
C 0 9 B 33/06
C 0 9 B 33/10
C 0 9 B 35/03
C 0 9 B 62/09

テーマコード (参考)

B

F ターム(参考) 4J039 AD03 AD06 AD10 BC03 BC09 BC17 BC33 BC40 BC41 BC51
BC52 BC54 BC61 BC65 BC69 BC73 BC79 BE06 BE12 CA03
CA06 EA15 EA16 EA17 EA19 GA24

【要約の続き】

【選択図】 なし